



环境科学丛书

水与废水 化学分析方法手册

科学技术文献出版社

81.1991073

111

0.3

水和废水化学分析 方法手册

水、化 牟世芬

编译

王惟一 徐幼云

庞叔薇

校



出版说明

在全国人民贯彻落实英明领袖华主席提出的“抓纲治国”的战略决策的大好形势下，为实现伟大的领袖和导师毛泽东主席和敬爱的周恩来总理的遗愿，在本世纪内把我国建设成为伟大的社会主义的现代化强国，为迎接国民经济全面跃进，适应我国环境保护科学技术发展的需要，在中国科学院和国务院环境保护领导小组办公室的领导下，于一九七七年六月建立了《全国环境保护科技情报网》。在情报网的第一次会议上，决定出版一套《环境科学丛书》，并委托中国科学院环境化学研究所负责主编。

《环境科学丛书》包括环境科学的基础理论，应用技术，分析监测等方面的专著或论文集以及有关的工具书，分册陆续出版。

由于我们缺乏经验，水平有限，希望读者对本丛书的选题和内容提出宝贵意见。

《全国环境保护科技情报网》

一九七七年十一月

34036

编 译 说 明

为适应我国环境科学迅速发展及进一步提高环境污染分析测试水平的需要,我们根据美国《水和废水化学分析方法手册》(1974年第2版)和《水和废水标准检验法》(1971年第13版)二书编译成本书。

《水和废水化学分析方法手册》一书由美国环境保护局方法开发和质量保证研究室选编,介绍了美国近期用于水污染分析的通用方法,主要为比色法,也采用了原子吸收分光光度法和自动化方法等现代的新技术。但《水和废水标准检验法》中已有的一些基本的化学方法,则从略而未编入。

《水和废水标准检验法》一书由美国公共卫生协会、美国水工程协会和美国水污染控制协会联合编写,作为美国国内水质分析的标准方法。

为适应我国环境分析测试工作的目前情况,我们将以《水和废水化学分析方法手册》一书为主,并吸收《水和废水标准分析法》一书中的有关内容,编译成本书,以便于我国读者参考使用。

本书译校者分处四个单位,且限于水平,译文中难免存在差错和名词术语不统一的地方,希望读者批评指正。

目 录

一、绪言	(1)
二、水样保存	(2)
三、酸度	(6)
四、碱度	(14)
(一) 滴定法 (pH4.5)	(14)
(二) 自动甲基橙法	(19)
五、砷	(21)
六、生化需氧量 (5 天, 20℃)	(25)
七、硼 (姜黄素法)	(33)
八、溴化物 (滴定法)	(38)
九、钙 (滴定法)	(43)
十、化学耗氧量	(46)
(一) 常规量 (15—2000毫克/升)	(46)
(二) 低浓度 (5—50毫克/升)	(52)
(三) 盐水高浓度 (>250毫克/升)	(55)
十一、氯化物	(58)
(一) 滴定法	(58)
(二) 自动法	(59)
十二、总余氯	(61)
十三、色	(66)
(一) 铂钴法	(66)
(二) 分光光度法	(69)
十四、氰化物	(73)
(一) 总氰化物	(73)

(二) 可氯化的氰化物·····	(80)
十五、溶解氧·····	(81)
(一) 改进的温克勒满瓶法·····	(81)
(二) 电极法·····	(88)
十六、总氟化物·····	(90)
(一) Bellack SPADNS 蒸馏法·····	(90)
(二) 自动化络合酮法·····	(95)
(三) 电极法·····	(98)
十七、总硬度·····	(102)
(一) 滴定法·····	(102)
(二) 自动化法·····	(107)
十八、碘化物(滴定法)·····	(110)
十九、金属(原子吸收法)·····	(114)
(一) 铝·····	(124)
(二) 铈·····	(126)
(三) 砷(气体氢化物法)·····	(127)
(四) 钡·····	(130)
(五) 铍·····	(131)
(六) 镉·····	(134)
(七) 钙·····	(138)
(八) 铬·····	(141)
(九) 钴·····	(145)
(十) 铜·····	(146)
(十一) 铁·····	(151)
(十二) 铅·····	(155)
(十三) 镁·····	(160)
(十四) 锰·····	(162)
(十五) 水中汞(手工冷蒸气技术)·····	(163)
(十六) 水中汞(自动冷蒸气技术)·····	(169)
(十七) 沉积物中汞(手工冷蒸气技术)·····	(174)

(十八) 钼.....	(178)
(十九) 镍.....	(180)
(二十) 钾.....	(183)
(二十一) 硒 (气体氢化物法)	(184)
(二十二) 银.....	(185)
(二十三) 钠.....	(189)
(二十四) 铊.....	(190)
(二十五) 锡.....	(191)
(二十六) 钛.....	(192)
(二十七) 钒.....	(193)
(二十八) 锌.....	(196)
二十、亚甲基蓝活性物 (亚甲基蓝法)	(200)
二十一、氨氮.....	(205)
(一) 蒸馏法.....	(205)
(二) 离子选择电极法.....	(210)
(三) 自动比色酚盐法.....	(213)
(四) 开氏总氮 (手工操作法)	(219)
(五) 开氏总氮 (自动酚盐测定法)	(225)
(六) 开氏总氮 (自动硒盐测定法)	(232)
(七) 硝酸盐氮 (马钱子碱法)	(237)
(八) 硝酸盐—亚硝酸盐氮 (镉还原法)	(241)
(九) 硝酸盐—亚硝酸盐氮 (自动镉柱还原法)	(246)
(十) 亚硝酸盐氮.....	(253)
二十二、氮川三醋酸三钠盐.....	(255)
(一) 锌—锌试剂法.....	(255)
(二) 自动锌—锌试剂法.....	(258)
二十三、可回收的油和脂总量.....	(263)
(一) 索氏萃取法.....	(263)
(二) 分液漏斗提取法.....	(266)
(三) 红外光谱法.....	(269)

二十四、有机碳（总的及溶解性的）	(272)
二十五、pH	(275)
二十六、酚类	(280)
（一）4-氨基安替比林法（蒸馏）	(280)
（二）自动4-氨基安替比林法（蒸馏）	(282)
二十七、磷	(299)
（一）单纯试剂法	(299)
（二）自动比色抗坏血酸还原法	(305)
二十八、残渣	(313)
（一）过滤性总量（180℃干燥）	(313)
（二）非过滤性总量	(315)
（三）总量	(316)
（四）挥发性残渣	(318)
二十九、可沉淀固体	(319)
三十、可溶性二氧化硅	(321)
三十一、电导率（25℃，微姆）	(326)
三十二、硫酸盐	(327)
（一）比浊法	(327)
（二）自动氯醌酸盐法	(330)
（三）重量法	(334)
三十三、硫化物（碘滴定法）	(337)
三十四、亚硫酸盐	(342)
三十五、温度	(344)
三十六、臭阈	(345)
三十七、浑浊度	(352)

一、绪 言

“水和废水化学分析方法”第二版是美国环境保护局（EPA）实验室采用的化学分析方法，此法用于分析地下水和地面水，生活和工业排放废水，以及水处理时的水样。除了在“适用范围”有注明的以外，本法适用于水和废水，淡水和盐水样品。手册提供了物理测量和无机测量，以及选定的检测有机成份的操作方法和参数。关于农药、工业有机废料和淤泥的分析方法登载在环境保护局的其它刊物上。本方法是由美国环境保护局（EPA）地区分析质量控制协调处，物理和化学方法组，方法开发和质量保证研究室，以及其它的联邦和州两级实验室的化学家共同努力选编的。

方法的选择是以下面几点为标准：

（1）面对着水和废水样品中存在干扰物质时，方法所需要测量的性质或组份在精密度、准确性和特异性方面要充分满足 EPA 对数据的要求。

（2）所选方法尽量利用在现代化的水污染控制实验室中的设备和技术。

（3）选出的方法已在许多实验室中使用或经过充分试验确定了它们的可靠性。

（4）方法能够承担常规工作中大量样品的快速分析。

由于仪器方法提高了方法的速度、准确性和精密度，所以它比手工操作优先选取。根据此原则，并由于某些实验室有Technicon自动分析仪，所以也引用了自动分析仪器的方法。

本文提供了能够得到的精密度和准确度的资料。这些资料来自质量保证和实验室评价分处，方法开发和质量保证研究室；美国实验材料学会；或美国公共卫生局分析参考服务组，DHIEW 等单位指导进行的试验室之间的研究。

这些方法可用于测量样品的全组份和可溶性组份。当测定可溶性组份时，水样用0.45微米的滤膜过滤，滤液用指定步骤分析。样品应

尽可能快的过滤，最好在现场进行，否则，样品采回实验室后应立即过滤。

许多水和废水样品不稳定，在这种情况下，在样品采集和分析的较长间隔时间里，足以使被测组份的浓度和物理状态发生变化。此时推荐用表Ⅱ方法保存。

此手册是按照1972年联邦水污染控制修正法的要求作为监测水和废水的基本参考资料。但其它的实验方法，如Federal Register 10, 16, 1973 (38FR 28758) 所提供的方法也可以使用。本手册介绍的方法是环境保护局用来鉴定本局所制定的相应的水和排水标准。

虽然精选的方法力求广泛适用于各类水样，但对于个别样品还会碰到一些重大干扰，在这种情况下，分析人员应向 EPA 提供有价值的情报，也就是通过分析质量控制地区协调处向美国环境保护局的方法开发和质量保证研究室负责人讲明方法的干扰情况并把材料寄来。

二、水 样 保 存

完全不损失的样品保存，不论是生活污水，工业废水，或是天然水，实际上是不可能的。不管样品的性质如何，想要每个组份都完全稳定还办不到。样品的保存技术充其量只能是减慢样品从起源地取出后的不可避免的化学和生物变化。样品无论是化学的或是生物的变化都要发生，在前一种情况下，组份的化学结构的特定变化，与物理条件有函数关系。金属阳离子和其它组份形成氢氧化物沉淀，或形成络合物；在一定的还原或氧化条件下，阴阳离子的化合价也会发生变化；其它的组份经历一段时间会溶解或者挥发。金属阳离子也会被吸附于容器表面（玻璃、塑料、石英等等），如铁和铅离子。样品中发生的生物变化可使一种元素或者基团的价数改变。溶解的组份可能会转变成细胞结构中的有机结合物质，或是细胞溶化导致细胞物质释放到溶液中。大家所熟悉的氮磷循环就是水样组份的生物影响的例子。

保存方法是比较有限的。而一般地希望做到：（1）减慢生物作用，（2）减慢化合物和络合物的水解，（3）减少组份的挥发。

保存方法一般地限于采用控制 pH 值，加入化学药品，冷藏和冰冻。表 2—1 所列是用于减慢水样变化的各种保存剂。

表 2—1

保 存 剂	作 用	应 用 水 样 范 围
HgCl ₂	细菌抑制剂	各种形式的氮，各种形式的磷
酸(HNO ₃)	金属溶剂，防止沉淀	多种金属
酸(H ₂ SO ₄)	细菌抑制剂	有机水样(COD，油和油脂，有机碳)
硷(NaOH)	与有机硷类形成盐类	氮、胺类
冷 冻	与挥发化合物形成盐类	氰化物类，有机酸类
	细菌抑制剂	酸度，硷度，有机物，BOD，色，嗅，有机磷，有机氮，碳等生物机体 (coli-form 等)
	减慢化学反应速率	

概括地说，冷藏温度接近冰点或是更低，这是可采用的最好保存技术，但它不适用于所有类型的样品。

各种组份推荐选择的保存剂列在表 2—2，这些保存剂是根据各地区分析质量控制协调处提供的参考资料和报告来选择的。

表 2—2 按测量指标推荐采样方法和样品保存

测 量 指 标	所需体积 (毫升)	容 器	保 存 剂	保 存 时 间
酸 度	100	P, G ⁽²⁾	冷却, 4 °C	24小时
硷 度	100	P, G	冷却, 4 °C	24小时
砷	100	P, G	加HNO ₃ 至pH < 2	6个月
BOD	1000	P, G	冷却, 4 °C	6小时
溴化物	100	P, G	冷却, 4 °C	24小时

测 量 指 标	所需体积 (升毫)	容 器	保 存 剂	保 存 时 间
COD	50	P,G	加 H_2SO_4 至 $pH < 2$	7 天
氟化物	50	P,G	不必加	7 天
需氯量	50	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时
色	50	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时
氰化物	500	P,G	冷却, $4^{\circ}C$ 加NaOH至 $pH 12$	24小时
溶解氧				
电极法	300	只能用G	现 场 测 定	不保存
Winkler法	300	只能用G	现 场 固 定	不保存
氟化物	300	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
硬 度	100	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
碘化物	100	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时
阴离子	250	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时
洗涤剂				
溶解金属	200	P,G	现 场 过 滤 加 HNO_3 至 $pH < 2$	6 个月
悬浮金属			现 场 过 滤	6 个月
总金属	100		加 HNO_3 至 $pH < 2$	6 个月
溶解汞	100	P,G	过 滤 加 HNO_3 至 $pH < 2$	38天(玻璃) 13天(硬塑料)
总 汞	100	P,G	加 HNO_3 至 $pH < 2$ 加 HNC_3 至 $pH < 2$	同 上
氮 胺	400	P,G	冷却, $4^{\circ}C$ 加 H_2SO_4 至 $pH < 2$	24小时 ⁽⁴⁾
开氏法	500	P,G	冷却, $4^{\circ}C$ 加 H_2SO_4 至 $pH < 2$	24小时 ⁽⁴⁾
硝酸盐	100	P,G	同 上	24小时 ⁽⁴⁾
亚硝酸盐	50	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时 ⁽⁴⁾
NTA	50	P,G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时
油和脂	1000	G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时

测 量 指 标	所 需 体 积 (毫升)	容 器	保 存 剂	保 存 时 间
有机碳	25	P, G	加 H_2SO_4 至 $pH < 2$ 冷却, $4^{\circ}C$	24小时
pH	25	P, G	加 H_2SO_4 至 $pH < 2$ 冷却, $4^{\circ}C$ 现 场 测 定	6 小时 ⁽³⁾
酚 类	500	只能用 G	冷却, $4^{\circ}C$ 加 H_2PO_4 至 $pH < 4$ 1.0克 $CuSO_4$ /升	24小时
磷				
溶解性正磷	50	P, G	现场过滤, 冷却, $4^{\circ}C$	24小时 ⁽⁴⁾
酸盐				
可水解	50	P, G	冷却, $4^{\circ}C$ 加 H_2SO_4 至 $pH < 2$	24小时 ⁽⁴⁾
总 磷	50	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时 ⁽⁴⁾
总溶解性	50	P, G	现 场 过 滤 冷却, $4^{\circ}C$	24小时 ⁽⁴⁾
磷				
残 渣				
过滤性	100	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
不可过滤	100	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
总残留物	100	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
挥发性	100	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
沉降物	1000	P, G	无 要 求	24小时
硒	50	P, G	加 HNO_3 至 $pH < 2$	6 个月
硅	50	只能用 P	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
电导率	100	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时 ⁽⁵⁾
硫酸盐	50	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	7 天
硫化物	50	P, G	2 毫升醋酸锌	24小时
亚硫酸盐	50	P, G	冷却, $4^{\circ}C$	24小时
温 度	1000	P, G	现 场 测 定	不保存

测 量 指 标	所需体积 (毫升)	容 器	保 存 剂	保 存 时 间
嗅 阈	200	只能用G	冷却, 4 °C	24小时
浑浊度	100	P, G	冷却, 4 °C	7 天

- (1) 关于保存和采样的具体说明在本手册的每个测定步骤中有详细说明。水和工业废水采样的一般性讨论见ASTM, Part23, pp. 72--91 (1973)。
- (2) P为塑料, G为玻璃。
- (3) 如果样品不能在6小时内送到实验室, 或是放置时间超过这个界限, 最后的报告数据应写明实际的放置时间。
- (4) 40毫克/升的氯化汞可作为可替用的保存剂, 尤其是需要较长时间保存。在有其它保存办法时, 不推荐使用氯化汞。
- (5) 如果采用冷却法稳定样品, 则读取数时应加温到25°C, 或作温度校正, 并报告成25°C时的测定结果。
- (6) 已作过适当处置的水样, 可以超过推荐的存放时间。

三、酸 度

1. 适用范围

1.1 这个方法适用于地面水、污水和工业废水, 特别是矿山污水和承受的河流及其它含亚铁或其他还原态多价阳离子的水。

1.2 本方法取50毫升水样, 适用的酸度范围大约从10毫克/升至1000毫克/升(以CaCO₃计)。

2. 方法摘要

2.1 测定样品的pH值按需要加入计量的标准酸, 把pH值降低到4或更低。加入过氧化氢溶液沸腾几分钟, 冷却, 用标准碱电位滴定至pH8.2。

3. 评注

3.1 本方法可测量样品的无机酸, 和由多价阳离子(包括铁和铝盐)氧化和水解而产生的酸度。

4. 干扰

4.1 样品中存在的悬浮物或在滴定时形成的沉淀会引起电极反应迟缓。可用下法弥补。在每次加滴定液后相隔15~20秒,也可于接近pH终点时缓慢地逐滴加入滴定液。

5. 仪器

适合于电位滴定的pH计。

6. 试剂

6.1 过氧化氢 (H_2O_2 , 30%溶液)。

6.2 标准氢氧化钠, 0.02N。

6.3 标准硫酸, 0.02N。

7. 步骤

7.1 吸取50毫升水样到250毫升烧杯中。

7.2 测量样品的pH值,如果pH高于4.0,则每次加入5.0毫升标准硫酸以降低pH至4.0或更低;如果最初水样的pH低于4.0,则不需要加硫酸。

7.3 加5滴过氧化氢。

7.4 加热样品至沸腾,并继续沸腾2~4分钟,在某些情况下,样品中二价铁的浓度较高,则需要增加过氧化氢,加热时间也要稍长些。

7.5 冷却样品至室温,用标准碱电位滴定至pH8.2。

8. 计算

$$8.1 \text{ 酸度(毫克/升CaCO}_3\text{)} = \frac{(A \times B) - (C \times D) \times 50,000}{\text{样品毫升数}}$$

式中: A—滴定所用标准碱溶液的体积。

B—标准碱的当量。

C—把pH降低至4.0或更低时所用标准酸的体积。

D—标准酸的当量。

8.2 如果要用每升毫克当量表示酸度,则将 CaCO_3 的表示值除以50:

$$\text{酸度(毫克当量/升)} = \frac{\text{毫克/升CaCO}_3}{50}$$

9. 精密度

9.1 在ASTM领导下,对包括浓度达2000毫克/升的四个酸性矿井水,进行了反复测定,精密度是±10毫克/升。

10. 参考资料

本测定使用的方法可参考:

(1) ASTM标准法, 23卷, 水、大气分析, P.124, D-1067, 方法E(1973)。

(2) 美国《水和废水标准检验法》(第13版1971), P.370, 方法201(酸度和碱度)。

附 I: 水和废水标准检验法 (13版, 方法201)

酸 度 和 碱 度

1. 概述 (部分略)

c. 样品量和试剂当量的选择: 废水和污染水中酸度和碱度范围很广, 以致不可能将样品量和用作滴定液的酸或碱的当量规定为一个。在容量测定中, 希望使用足够大的滴定体积 (20毫升或更多, 用50毫升滴定管), 同时保持样品体积足够地小, 使终点明显, 以获得好的相对精密度。下面的表可作为不同范围酸度、碱度时选择样品量和滴定用标准液当量的指导。

样 品 范 围 (毫克/升 CaCO_3)	滴定标准液的当量	样 品 量 (毫升)
0—500	0.0200	100
400—1000	0.0200	50
500—1250	0.0500	100
1000—2500	0.0500	50
1000—2500	0.1000	100
2000—5000	0.1000	50
4000—10000	0.1000	25

2. 仪器

带有玻璃电极测量 pH 的任何商品仪器都可以使用。根据产品说明书校准仪器，使用时要参照说明书注意温度补偿、电极极限和电极的清洗。

3. 试剂

根据100卷的酸度和碱度说明（分别见第101.3和102.3节）配制和标定所有试剂。0.05N的NaOH或H₂SO₄使用1 + 1稀释0.1N贮备液，在标定0.1和0.05N溶液时，分别以5和2.5的适当倍数增加所使用标准的规定重量。

4. 步骤

使用的一般步骤已在100卷酸度和碱度（分别见101.4和102.4节）中给出，按§1C使用适宜的样品体积和适当当量浓度的滴定液。在下面的章节中，叙述了实验室中一般遇到的主要样品类型的试验步骤和其试验意义。

a. 地面河流：地面水的pH通常是中性或稍碱性的，甲基橙碱度是唯一的经常进行的试验。河水碱度变化大，由10-20毫克/升CaCO₃的稳定含量至接近于300毫克/升CaCO₃的含量。一年中，其碱度可以变化50%。只有当结果显著不同于已知的正常水平，或当点样与河流的大部分不同时，碱度数据才表示河流质量或污染程度的变化。

由澄清的样品中，用容量吸管量取100毫升的上清液，按照102.4节碱度中给出的方法以0.02N H₂SO₄滴定，颜色指示剂一般是适用的。

b. 生活污水：生活污水通常是中性或pH值稍偏碱性，其碱度只稍大于变成生活污水的水源。除非工业废物已排入此体系，甲基橙碱度是一般使用的试验。正常碱度含量的明显变化，酚酞碱度或甲基橙酸度的存在，是工业废水排放的指示剂。

用容量吸管量取100毫升澄清的样品，极据102.4节碱度中给出的步骤用0.02N H₂SO₄滴定，颜色指示剂一般是适用的。当结果偏离正常状态，则应按101.4节酸度的步骤进行酸度的测量。

c. 厌氧蒸煮器上层清液：甲基橙碱度通常用于测定厌氧蒸煮器